

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140150

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 G 18/02		C 0 8 G 18/02	F
18/32		18/32	A
C 0 8 J 9/14	C F F	C 0 8 J 9/14	C F F
C 0 8 K 3/32		C 0 8 K 3/32	
5/521		5/521	
審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-329544

(22) 出願日 平成9年(1997)11月13日

(71) 出願人 000002071

テッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 渡部 大輝

東京都昭島市緑町4-26-2

(72) 発明者 成田 憲昭

神奈川県横浜市金沢区乙船町10-1

(72) 発明者 竹林 貴史

神奈川県横浜市金沢区乙船町10-2

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物およびそれを用いた低発煙性難燃フォーム

(57) 【要約】

【課題】 オゾン破壊性の高いクロロフルオロカーボン類を使用せずに、高度の難燃性、低発煙性を有するポリイソシアヌレートフォーム用組成物および該組成物を用いた低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォームを提供すること。

【解決手段】 少なくとも1成分が低ヒドロキシル基価を有するポリオールであるポリオールと該ポリオールに対して特定な割合でポリイソシアネートを配合したポリオールとポリイソシアネートとの混合物に、難燃剤、触媒、発泡剤、整泡剤および遷移金属化合物を特定割合で配合した低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物および該組成物を用いたフォーム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール1g当りのヒドロキシル基価（KOH滴定量換算値）が20～300mqKOH/gであるポリオール成分を少なくとも1成分含有し、全ヒドロキシル基価が20～800mqKOH/gであるポリオール、ポリイソシアネート、難燃剤、触媒、発泡剤、整泡剤および遷移金属化合物からなる低発煙性難燃ポリイソシアネレートフォーム用組成物であって、該ポリイソシアネート1g中のイソシアネート基当量（モル）と該ポリオール1g中のヒドロキシル基当量（モル）との比（前者／後者）が1～10になるように調製した、ポリオールとポリイソシアネートとの混合物100重量部に対し、難燃剤を1～50重量部、触媒を0.1～10重量部、発泡剤を1～50重量部、整泡剤を0.1～20重量部および遷移金属化合物を0.1～10重量部の各配合割合で配合した低発煙性難燃ポリイソシアネレートフォーム用組成物。

【請求項2】 ポリオールが、ヒドロキシル基価が20～300mqKOH/gであるポリオールを全ポリオールに対して20～100重量%含有するポリオールである請求項1記載の低発煙性難燃ポリイソシアネレートフォーム用組成物。

【請求項3】 難燃剤が、ポリリン酸化合物、該ポリリン酸化合物とイソシアヌル酸誘導体の混合物もしくは該ポリリン酸化合物と金属水和物の混合物である請求項1記載の低発煙性難燃ポリイソシアネレートフォーム用組成物。

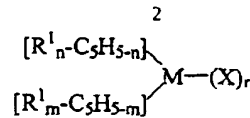
【請求項4】 触媒が、アミン系触媒、ハイドライド系触媒、ヒドロキシド系触媒、金属酸化物系触媒、カルボキシレート系触媒および有機金属系触媒からなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の混合物である請求項1記載の低発煙性難燃ポリイソシアネレートフォーム用組成物。

【請求項5】 発泡剤が、水、炭化水素およびオゾン分解性がないハイドロフルオロカーボンからなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の混合物である請求項1記載の低発煙性難燃ポリイソシアネレートフォーム用組成物。

【請求項6】 整泡剤が、有機ケイ素系界面活性剤、シリコンオイル、シリコン樹脂、ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキレンオキサイド・シロキサン共重合体からなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の混合物である請求項1記載の低発煙性難燃ポリイソシアネレートフォーム用組成物。

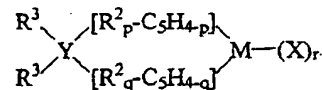
【請求項7】 遷移金属化合物が、下記化1および／または化2で表される化合物である請求項1記載の低発煙性難燃ポリイソシアネレートフォーム用組成物。

【化1】



（但し、Mはジルコニウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅またはモリブデンなどの遷移金属を示す。（ $\text{R}^1_n\text{-C}_5\text{H}_5\text{-n}$ ）および（ $\text{R}^1_m\text{-C}_5\text{H}_5\text{-m}$ ）は無置換または置換シクロペンタジエニル基を示し、nおよびmは0～5の整数である。各 R^1 はお互いに同一でも異なってもよく、水素、ビニル基、アセチル基、シリル基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数1～20を有する、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基を示す。Xは同一でも異なってもよく、水素、ハロゲンもしくは炭化水素基を示し、rは0～4の整数である）

【化2】

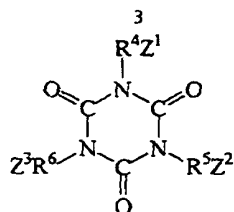


（但し、Mはジルコニウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅またはモリブデンなどの遷移金属、Yはケイ素、ゲルマニウムまたはスズを示す。（ $\text{R}^2_p\text{-C}_5\text{H}_4\text{-p}$ ）および（ $\text{R}^2_q\text{-C}_5\text{H}_4\text{-q}$ ）は無置換または置換シクロペンタジエニル基を示し、pおよびqは0～4の整数である。各 R^2 はお互いに同一でも異なってもよく、水素、シリル基または炭素数1～20を有するアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基を示す。 R^3 はお互いに同一でも異なってもよく、水素または炭化水素基を示す。また、Xは同一でも異なってもよく、水素、ハロゲンまたは炭化水素基を示し、rは0～4の整数である）

【請求項8】 ポリリン酸化合物が、ポリリン酸アンモニウム、メラミン変性ポリリン酸アンモニウム、被覆ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン、縮合リン酸エステルおよびハロゲン化縮合リン酸エステルからなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の混合物である請求項3記載の低発煙性難燃ポリイソシアネレートフォーム用組成物。

【請求項9】 イソシアヌル酸誘導体が、（イソ）シアヌル酸メラミンまたは下記化3で表される化合物である請求項3記載の低発煙性難燃ポリイソシアネレートフォーム用組成物。

【化3】



(但し、 R^4 、 R^5 、 R^6 は互いに同一でも異なってもよく、水素または炭素数1～6の鎖状あるいは分岐状アルキレン基であり、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 はヒドロキシル基またはエポキシ基である)

【請求項10】 金属水合物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたはヒドロタルサイトおよびこれらの2種以上の混合物である請求項3記載の低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の組成物を発泡させて得られる低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低発煙性に優れた難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物および該組成物を発泡させて得られる難燃ポリイソシアヌレートフォームに関する。さらに詳しくは、発泡剤としてオゾン破壊性の高いクロロフルオロカーボン類を使用せずに、特定の難燃剤と遷移金属化合物とを組み合わせることで、高い難燃性を維持しつつ、発煙性を抑えたポリイソシアヌレートフォーム用組成物および該組成物を用いた低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォームに関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】 従来、ポリイソシアヌレートフォームは、それ自身、硬質ポリウレタンフォームに比べて耐炎性や耐熱性に優れていることから、発泡材料の中でもとりわけ難燃性の要求される分野に好んで使用されてきた。そして、該ポリイソシアヌレートフォームが、難燃剤を添加せずにそれ自体で難燃性を発揮する為には、用いる発泡剤としてクロロフルオロカーボン（以下、CFCという）、ハイドロクロロフルオロカーボン（以下、HCFCという）などのクロロフルオロカーボン類を使用する必要があった。しかしながら、近年、地球のオゾン層保護のために該クロロフルオロカーボン類の使用が規制され、代替材料として水、炭化水素系溶剤、オゾン層破壊性を有しないハイドロフルオロカーボン類をそれぞれ単独または併用し、かつ従前と同等以上の難燃性を有するポリイソシアヌレートフォームを開発する必要がある。しかしながら、水、炭化水素系溶剤および/またはハイドロフルオロカーボン類を使用した場組成物にあっては、発泡剤としてクロロフルオロカーボン類を使用した従来のフォームと比較して難燃性が低下

(3)

特開平11-140150

4

するといった欠点を有している。これは従来使用されているクロロフルオロカーボン類が不燃性ガスであり難燃効果を示すのに対し、炭化水素系溶剤およびハイドロフルオロカーボン類が可燃性のガスであるため、燃焼時に難燃効果を示さないことに起因している。また、樹脂自体の耐熱性を向上させるためにイソシアヌレート環を多く生成させると、硬質ウレタンフォームよりは発煙性が改善されるものの、得られるフォームが脆くなり、接炎時に該フォームに亀裂が発生しやすくなり要求される難燃性能を充分満足するフォームは得られない。

【0003】 このような課題を解決する方法として特開平7-165871号公報には、有機ポリイソシアネートとして、特定の金属錯体塩水合物を添加して選ばれるイソシアネート組成物を用い、発泡剤にはHCF₃を用いて、寸法安定性が良好で難燃性、低発煙性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造方法が提案されている。

しかしながら、該公報に提案の方法で得られたポリウレタンフォームは発煙性が高く、日本工業規格JIS A-1321で定められた難燃性2級のレベルは到底達成できない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、前述の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた。その結果、少なくとも1成分が低ヒドロキシル基価を有するポリオールであるポリオールと該ポリオールに対して特定な割合でポリイソシアネートを配合したポリオールとポリイソシアネートとの混合物に、難燃剤、触媒、発泡剤、整泡剤および遷移金属化合物を配合した組成物が、該組成物を発泡させると、優れた難燃性、低発煙性を示すフォームになることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。以上の記述から明らかなように、本発明の目的は、オゾン破壊性の高いクロロフルオロカーボン類を使用せずに、高度の難燃性、低発煙性を有するポリイソシアヌレートフォーム用組成物および該組成物を用いた低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォームを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は次の(1)～(11)である。

(1) ポリオール1g当りのヒドロキシル基価(KOH滴定量換算値)が20～300mqKOH/gであるポリオール成分を少なくとも1成分含有し、全ヒドロキシル基価が20～800mqKOH/gであるポリオール、ポリイソシアネート、難燃剤、触媒、発泡剤、整泡剤および遷移金属化合物からなる低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物であって、該ポリイソシアネート1g中のイソシアネート基当量(モル)と該ポリオール1g中のヒドロキシル基当量(モル)との比(前者/後者)が1～10になるように調製した、ポリオールとポリイソシアネートとの混合物100重量部に対し、難燃剤を1～

50重量部、触媒を0.1～10重量部、発泡剤を1～50重量部、整泡剤を0.1～20重量部および遷移金属化合物を0.1～10重量部の各配合割合で配合した低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

(2) ポリオールが、ヒドロキシル基価が20～300mqKOH/gであるポリオールを全ポリオールに対して20～100重量%含有するポリオールである前記第1項記載の低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

【0006】(3) 難燃剤が、ポリリン酸化合物、該ポリリン酸化合物とイソシアヌル酸誘導体の混合物もしくは該ポリリン酸化合物と金属水和物の混合物である前記第1項記載の低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

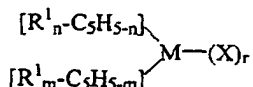
(4) 触媒が、アミン系触媒、ハイドライド系触媒、ヒドロキシド系触媒、金属酸化物系触媒、カルボキシレート系触媒および有機金属系触媒からなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の混合物である前記第1項記載の低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

(5) 発泡剤が、水、炭化水素およびオゾン分解性がないハイドロフルオロカーボンからなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の混合物である前記第1項記載の低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

(6) 整泡剤が、有機ケイ素系界面活性剤、シリコーンオイル、シリコーン樹脂、ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキレンオキサイド・シロキサン共重合体からなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の混合物である前記第1項記載の低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

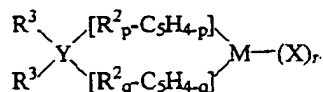
【0007】(7) 遷移金属化合物が、下記化4および/または化5で表される化合物である前記第1項記載の低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

【化4】



(但し、Mはジルコニウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅またはモリブデンなどの遷移金属を示す。 $(R^1_n-C_5H_{5-n})$ および $(R^1_m-C_5H_{5-m})$ は無置換または置換シクロペンタジエニル基を示し、n および m は0～5の整数である。各R¹はお互いに同一でも異なってもよく、水素、ビニル基、アセチル基、シリル基、アミノ基、カルボキシ基または炭素数1～20を有するアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基を示す。Xは同一でも異なってもよく、水素、ハロゲンまたは炭化水素基を示し、基の数を表すrは0～4の整数である)

【化5】

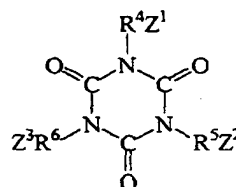


(但し、Mはジルコニウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅またはモリブデンなどの遷移金属、Yはケイ素、ゲルマニウムまたはスズを示す。 $(R^2_p-C_5H_{4-p})$ および $(R^2_q-C_5H_{4-q})$ は無置換または置換シクロペンタジエニル基を示し、p および q は0～4の整数である。各R²はお互いに同一でも異なってもよく、水素、シリル基または炭素数1～20を有するアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基を示す。R³はお互いに同一でも異なってもよく、水素または炭化水素基を示す。また、Xは同一でも異なってもよく、水素、ハロゲンまたは炭化水素基を示し、基の数を表すrは0～4の整数である)

【0008】(8) ポリリン酸化合物が、ポリリン酸アンモニウム、メラミン変性ポリリン酸アンモニウム、被覆ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン、縮合リン酸エステルおよびハロゲン化縮合リン酸エステルからなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の混合物である前記第3項記載の低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

(9) イソシアヌル酸誘導体が、(イソ)シアヌル酸メラミンもしくは下記化6で表される化合物である前記第3項記載の低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

【化6】



(但し、R⁴、R⁵、R⁶はお互いに同一でも異なってもよく、水素または炭素数1～6の鎖状あるいは分岐状アルキレン基であり、Z¹、Z²およびZ³はヒドロキシ基またはエポキシ基である)

(10) 金属水和物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたはハイドロタルサイトおよびこれらの2種以上の混合物である前記第3項記載の低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム用組成物。

(11) 請求項1～請求項10のいずれか1項記載の組成物を発泡させて得られる低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォーム。

【0009】本発明で使用するポリオールの少なくとも1成分は、ヒドロキシル基価が20～300mqKOH/gである低ヒドロキシル基価ポリオールである。他のポリオ

ール成分のヒドロキシル基価は特に限定されないが、全ポリオール中のヒドロキシル基価は、20～800mgKOH/gのものを使用できる。また、該低ヒドロキシル基価ポリオール中の全ポリオール混合物に占める割合は、全ポリオール混合物に対して、20～100重量%、好ましくは40～70重量%である。該低ヒドロキシル基価ポリオールは、フォーム強度などの物性を向上させるだけでなく、イソシアヌレート環の生成を促進させ耐熱性、難燃性および発煙性の向上に対して寄与する。

【0010】該ポリオールの具体的な例としては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリマーポリオールなどのポリエーテル系ポリオール、一般式 $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ で表されるジカルボン酸もしくはジカルボン酸エステルと多価アルコールとの反応で得られるポリエステルポリオール（ n は1～12の整数、 R は水素、メチル基またはエチル基）、一般式 ROOCArCOOR で表されるジカルボン酸もしくはジカルボン酸エステルと多価アルコールとの反応で得られるポリエステルポリオール（ Ar は置換または非置換の芳香族残基、 R は水素、メチル基またはエチル基）、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオールなどのポリエステル系ポリオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ポリブタジエンポリオールなどの直鎖状ポリオールなどのほか、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール等のポリオールも使用できる。また、これらのポリオール類のフェノール変性物、燐酸で変性させるなどしてリンを含有させたもの、ハロゲン含有させたものなどポリオールの変性体はすべて使用できる。

【0011】なかでも、ポリエーテル系ポリオール、アジピン酸やフタル酸などのジカルボン酸を原料として製造されるポリエステル系ポリオールが、フォーム強度を高くすることができるので好ましい。

【0012】発明で使用するポリイソシアネートは、脂肪族、環式脂肪族、芳香族脂肪族または芳香族のポリイソシアネートなどすべて公知、市販のものが使用できる。具体的には、メチレンジフェニルジイソシアネート（MDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、ポリメックMDI（粗製MDI）、ナフチレン1,5-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（NDI）、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添したキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。また、各種変性ポリイソシアネートとして前記ポリイソシアネートを部分的にウレタン化、カルボジイミド化、アミド化、フェノール化もしくはプレポリマー化などの手段で変性したものも使用できる。これ

らはイソシアネート当量を調整するために2種以上混合して使用することも可能である。

【0013】本発明の組成物において、ポリイソシアネートの添加量はポリオール中のヒドロキシル基当量に依存する。すなわち、ポリイソシアネート由来のイソシアネート基当量（モル換算値）/ポリオール由来のヒドロキシル基当量（モル換算値）は1～10、好ましくは3～7である。つまり、使用するポリイソシアネート中のイソシアネート当量は、反応するポリオール中のヒドロキシル基当量よりも過剰に加えることが必要であり、この過剰分が三量化触媒によってイソシアヌレート環を生成し、目的とするポリイソシアヌレートフォームが得られる。発泡剤として水を使用した場合は、該発泡剤由来のヒドロキシル基当量が、ポリオール由来のヒドロキシル基当量に加算されるので、より多くのポリイソシアネートを添加する必要があるが、その場合モル換算で、イソシアネート当量/（ポリオール由来のヒドロキシル基当量+発泡剤由来のヒドロキシル基当量）の値は0.8～8、好ましくは1～6、より好ましくは2～5である。イソシアネート基当量/ポリオール由来のヒドロキシル基当量が1未満の場合、フォーム中に生成するイソシアヌレート環およびカルボジイミド結合の割合が低下するために、フォームの耐熱性、耐炎性が低下し、燃焼時の発煙性が増大する。イソシアネート基当量/ポリオール由来のヒドロキシル基当量が10を超える場合、得られたフォームが脆くなる。

【0014】本発明に使用する触媒は、通常知られている三量化触媒および/またはウレタン化触媒を使用することができる。該触媒の例としては、トリエチルアミン、 N,N -ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルプロピルアミン、 N,N,N' -トリメチルエチレンジアミン、 N,N,N' -トリメチルプロパン-1,3-ジアミン、 N,N,N' -トリメチルヘキサ-1,6-ジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミンなどのアミン系触媒、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノールなどのアルコールアミン系触媒、アミノプロピルエーテル、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、エチレンジアミンビス（3-ジエチル）アミノプロピルエーテルなどのエーテルアミン系触媒、スタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンラウレート、ジブチルチンマーカプチド、ジブチルチンジマレエート、ジオクチルチンマーカプチド、ジオクチルチンチオカルボキシレート、フェニル水銀プロピオン酸塩、オクテン酸塩または $R,Si-SR'$ もしくは $RZn-O-R'$ の一般式で表すことができる有機金属触媒、酸化リチウム、トリブチルチンオキサイドなどの金属酸化物系触媒、水素化ホウ素ナトリウムなどのハイドライド系触媒、ナトリウムメトキシドなどアルコキシド系触媒、4

級の窒素、リンなどの元素を含むヒドロキシ系触媒、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸カリウム、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルトおよびアルカリ石鹸などのカルボキシレート系触媒などが使用できる。

【0015】これらの触媒は単独または混合して用いることができ、その使用量はポリオールとポリイソシアネートとからなるポリマー混合物100重量部に対して0.1～10重量部であり、好ましくは0.5～3である。

【0016】発泡剤としては、水、炭化水素系溶剤またはオゾン分解性を示さないハイドロフルオロカーボン(HFC)もしくはこれらの2種以上の混合発泡剤を使用することができる。また、該炭化水素系溶剤としては、炭素数1～10の鎖状、分岐状もしくは環状構造を有する液状の飽和炭化水素が使用できる。具体的にはペンタン、イソペンタン、シクロペンタンなどが入手が容易であり好適に使用できる。ハイドロフルオロカーボンとしては、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1, 1-ジフルオロエタン(HFC-152a)などが挙げられ、すべて市販品を使用できる。

【0017】これらの発泡剤は単独もしくは混合して用いることができ、その使用量はポリオールとポリイソシアネートとからなるポリマー混合物100重量部に対して1～50重量部、好ましくは5～30重量部である。

【0018】本発明で使用する整泡剤としては一般に市販されている、有機ケイ素系界面活性剤、シリコーンオイル、シリコーン樹脂、シロキサン化合物およびポリアルキレンオキサイド・シロキサン共重合体であれば特に限定されるものではなく、2種以上併用して使用することも可能である。また、その使用量はポリオールとポリイソシアネートとからなるポリマー混合物100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

【0019】本発明で使用する難燃剤は、ポリリン酸化合物もしくは他の難燃性助剤と組み合わせた難燃剤組成物である。ポリリン酸化合物の例としては、一般式(NH_4PO_3) $_n$ で表すことができるポリリン酸アンモニウム、該ポリリン酸アンモニウムをメラミンモノマーで処理して水溶性を低下させたメラミン変性ポリリン酸アンモニウム、該ポリリン酸アンモニウムを水不溶性の樹脂で被覆した被覆ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウムの一部のアンモニウム基がカルバミル基と置換されたカルバミルポリリン酸アンモニウム、およびポリリン酸メラミンなどのポリリン酸塩、縮合リン酸エステルまたはハロゲン化縮合リン酸エステルなどの縮合リン酸エステルが挙げられる。該ポリリン酸化合物は単独または前記ポリリン酸化合物群から選ばれる2種以上の混合物として使用できる。

【0020】特に被覆ポリリン酸アンモニウム、縮合リ

ン酸エステルまたはハロゲン化縮合リン酸エステルは耐水性が優れているので好適に使用できる。被覆ポリリン酸アンモニウムは、ポリリン酸アンモニウムを樹脂で被覆またはマイクロカプセル化して得ることができ、該被覆ポリリン酸アンモニウムを10重量%の水懸濁スラリーとした時の水への抽出率は、25℃、1時間後で約0.5重量%以下である。被覆またはマイクロカプセルの樹脂としては、水が透過しにくく耐水性に優れた被膜を形成する熱硬化性樹脂が好適であり、例えばアルキド樹脂、アリル樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、キシレン樹脂およびフラン樹脂等の熱硬化性樹脂またはそれらの変性タイプである。変性タイプとはアニオン、カチオン等のイオン変性を指す。

【0021】ポリリン酸アンモニウムもしくはメラミン変性ポリリン酸アンモニウムの市販品としては、スミセーフP(商品名、住友化学工業(株)製)、スミセーフPM(商品名、住友化学工業(株)製)、ホスチェックP/30(商品名、モンサント社製)、ホスチェックP/40(商品名、モンサント社製)、ホスタフラムAP422(商品名、ヘキスト社製)、ノンネンW-3(商品名、丸菱油化(株))が挙げられる。またこのほかに公知の方法、たとえば特公昭53-11280号公報、特開平6-24717号公報等の方法によって得られたものも使用できる。

【0022】被覆ポリリン酸アンモニウムの市販品としては、テラージュC60(商品名、チッソ(株)製)、テラージュC70(商品名、チッソ(株)製)、テラージュC80(商品名、チッソ(株)製)、ホスタフラムAP462(商品名、ヘキスト社製)等を挙げることができる。

【0023】縮合リン酸エステルの市販品としては、CR-733(商品名、大八化学(株)製)、CR-741(商品名、大八化学(株)製)、PX-200(商品名、大八化学(株)製)が挙げられる。

【0024】上記のポリリン酸化合物と組み合わせて使用できる難燃性助剤としては、イソシアヌル酸誘導体および金属水和物が挙げられる。

【0025】該イソシアヌル酸誘導体としては、(イソ)シアヌル酸メラミンおよび前記化6で表すことができる化合物である。前記化6で表すことができる化合物の具体的な例としては、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(3-ヒドロキシ-n-ブロピル)イソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレートなどが挙げられ、すべて市販品を使用できる。また、該ポリリン酸化合物とイソシアヌル酸誘導体との好適な配合割合は1:1～10:1(前者:後者)である。

【0026】金属水和物としては、加熱されたときに脱

水し、水を発生する化合物であり、具体的には水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたはハイドロタルサイトである。水酸化アルミニウムは種々の金属水和物の中でも比較的低温で分解が始まり、燃焼拡大および発煙抑制効果が顕著であるなどの理由により好適に使用できる。更に該水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウムもしくはハイドロタルサイトとの混合したものは、熱分解時の脱水温度範囲が広く保つことができ、難燃性、低発煙性を長い時間保持し、試験体表面の亀裂発生を抑える効果があるため好ましい。該金属水和物は、一般市販品が十分使用できるが、高度な難燃性、低発煙性が得られる点で微粒タイプのものがより好適に使用できる。該市販品としては、ハイジライトH-42M（商品名、昭和電工（株）製）、キスマ5A（商品名、協和化学工業（株）製）、アルカマイザー（商品名、協和化学工業（株）製）、DHT-4A-2（商品名、協和化学工業（株）製）などがある。また、ポリリン酸化合物と該金属水和物との好適な配合割合は1:1~10:1（前者：後者）である。

【0027】ポリリン酸化合物もしくは該ポリリン酸化合物と前記イソシアヌル酸誘導体もしくは金属水和物と組み合わせた難燃剤の添加量は、ポリオールとポリイソシアネートとからなるポリマー混合物100重量部に対して1~50重量部、好ましくは5~30重量部である。

【0028】本発明で使用する特定の遷移金属化合物とは、前記化4または化5で表わされる遷移金属化合物であり、橋かけ構造を持つビス置換シクロペンタジエニルブリッジ型1座または2座配位子を持つ化合物である。1座の場合の配位金属（化4または化5に記載のM）は、シクロペンタジエニル基に配位できる遷移金属であれば特に限定されず使用可能であるが、常温で安定であり、燃焼時の発煙効果が期待できるジルコニウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅もしくはモリブデンなどの遷移金属が好ましい。2座の場合の配位金属（化5に記載のY）はシクロペンタジエニル基に配位できる遷移金属であれば特に限定されないが、反応性、化合物の安定性を考慮し、ケイ素、ゲルマニウムもしくはスズが好適に使用できる。nおよびmは0~5の整数であり、pおよびqは0~4の整数であり、2つのシクロペンタジエニル環上の置換基の数は、化4においては無置換~5置換まで、化5においては無置換~4置換までのいずれでもよい。化4のR1および化5のR2はお互いに同一でも異なってもよく、水素、ビニル基、アセチル基、シリル基、アミノ基、カルボキシル基もしくは炭素数1~20を有する、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基を示す。シリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基などの脂肪族シリル基、トリフェニルシリル基などの芳香族シリル基などを挙げること

ができる。炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基などの脂肪族炭化水素、フェニル基、ビフェニル基などの芳香族炭化水素などを挙げることができる。化5のR3はお互いに同一でも異なってもよく、水素または炭化水素基を示す。また、化4および化5のXは水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲンもしくは炭化水素基である。ただし、1座の場合の配位金属の配位数によって化4および化5中のXの基の数rは0~4の整数値をとる。

【0029】上記遷移金属化合物の例として、フェロセン、ビニルフェロセン、アセチルフェロセン、ビス（シクロペンタジエニル）鉄ジクロリド、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）鉄ジクロリド、ジメチルシリルビス（メチルシクロペンタジエニル）鉄ジクロリド、ジメチルシリルビス（フェニルシクロペンタジエニル）鉄ジクロリド、ジメチルシリル（ビスメチルシクロペンタジエニル）鉄ジクロリド、ジメチルゲルミルビス（メチルシクロペンタジエニル）鉄ジクロリド、ジメチルスタニルビス（フェニルシクロペンタジエニル）鉄ジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス（フェニルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（ビスメチルシクロペンタジエニル）鉄ジクロリド、ジメチルゲルミルビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルスタニルビス（フェニルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどを挙げることができる。

【0030】上記の遷移金属化合物の使用量は、ポリオールとポリイソシアネートとからなるポリマー混合物100重量部に対して0.1~10重量部であり、難燃剤の種類によって、1~4重量部、2~5重量部および3~7重量部と好適な配合量は変わる。

【0031】

【実施例】本発明を具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。また、実施例および比較例における評価は次の方法により行った。

【0032】（1）難燃性、発煙性A

日本工業規格JIS A-1321（建築物の内装材料及び工法の難燃性試験方法）に準拠。燃焼試験装置（（株）東洋精機製）で排気温度と発煙係数（CA）を測定した。この時の発煙係数（CA）を発煙性Aとして表示した。また、試験試験体寸法は22cm×22cm×2.5cmとした。

【0033】（2）発煙性B

NBS（National Bureau of Standards）法に準拠。NBS発煙試験装置

(株)東洋精機製)でフレーミング試験における発煙量(Ds)を測定した。試験試験体寸法は7.5cm×7.5cm×0.5cmとした。

【0034】フォーム密度

日本工業規格JIS A-9526(吹付け硬質ウレタンフォーム断熱材)の3.7密度の項目に準拠。

【0035】実施例、比較例に使用した原材料の詳細を以下に示す。

ポリオールA:フタル酸系ポリエステルポリオール(ヒドロキシル基価445mqKOH/g)

ポリオールB:フタル酸系ポリエステルポリオール(ヒドロキシル基価155mqKOH/g)

発泡剤:n-ペンタン(試薬、和光純薬工業(株))
:HFC

触媒A:カオライザーNo.2(商品名:花王(株)製)

触媒B:カオライザーNo.3(商品名:花王(株)製)

触媒C:酢酸ナトリウム飽和水溶液(試薬、和光純薬工業(株))

整泡剤:シリコーンオイルSH190(商品名:東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)

【0036】ポリイソシアネート:ミリオネートMR-200(MDI)(商品名:日本ポリウレタン工業(株)製)

難燃剤A:被覆ポリリン酸アンモニウム...TERRAJUC70(商品名:チッソ(株)製)

難燃剤B:縮合燐酸エステル...PX-200(商品名:大八化学(株)製)

難燃剤C:ハロゲン化縮合リン酸エステル...CR-509(商品名:大八化学(株)製)

難燃剤D:水酸化アルミニウム...ハイジライト(商品名:昭和電気(株)製)

難燃剤E:ハイドロタルサイト...DHT-4A-2(商品名:協和化学工業(株)製)

難燃剤F:シアマル酸誘導体...タナック(商品名:日産化学(株)製)

遷移金属化合物:フェロセン(試薬:東京化成(株)

製)

【0037】実施例1~8

後述の表1に示す配合量で、ポリオールA、ポリオールB、整泡剤、難燃剤および遷移金属化合物を高速攪拌機付混合器で予め混合し、続いて発泡剤および触媒を添加し、再び混合した。最後にポリイソシアネートを添加し、5秒間高速攪拌して組成物を製造した。該組成物をバットに注ぎ込み、80℃の恒温室で8時間放置してポリイソシアヌレートフォームを作製した。該フォームをそれぞれの試験の供する為にバンドソーで切り分け、難燃性試験、発煙性試験およびフォーム密度の測定を行った。その結果を後述の表1に示した。

【0038】比較例1~4

後述の表2に示す配合量で、ポリオールA、ポリオールB、整泡剤、難燃剤、および遷移金属化合物を高速攪拌機付混合器で予め混合し、続いて発泡剤および触媒を添加し再び混合した。最後にポリイソシアネートを添加し、5秒間高速攪拌して組成物を製造した。該組成物をバットに注ぎ込み、80℃の恒温室で8時間放置してポリイソシアヌレートフォームを作製した。該フォームをそれぞれの試験の供する為にバンドソーで切り分け、難燃性試験、発煙性試験およびフォーム密度の測定を行った。その結果を後述の表2に示した。

【0039】

【発明の効果】本発明の組成物は、少なくとも1成分が低ヒドロキシル基価を有するポリオールを含有するポリオールと該ポリオールに対して特定の割合でポリイソシアネートを配合したポリオールとポリイソシアネートとの混合物に、難燃剤、触媒、発泡剤、整泡剤および遷移金属化合物をそれぞれ特定量配合した組成物であって、オゾン破壊性の高いクロロフルオロカーボン類を使用せずに、高度の難燃性、低発煙性を有するポリイソシアヌレートフォーム用組成物であり、また該組成物を用いると、低発煙性難燃ポリイソシアヌレートフォームが容易に得られる。

【0040】

【表1】

	配合量 (重量部)								
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ポリオールA	40	40	40	50	70	40		40	40
ポリオールB	60	60	60	50	30	60	100	60	60
難燃剤A	20	20	20	16	16		16	17	16
難燃剤B				4	3	20		3	
難燃剤C							2		
難燃剤D									4
難燃剤E					1		2		
難燃剤F									
遷移金属化合物	1	3	1	5	2	6	2	1	1
触媒A	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.3	0.4	0.4
触媒B	0.8	0.8	0.8	1	1.1	0.8	0.6	0.8	0.8
触媒C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	3	3	3	3	3	3	3	3	3
n-ペンタン	21		21	21	21	21	21	21	
HFC		36							36
整泡剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ポリイソシアネート	242	242	242	284	326	242	179	242	242
フォーム密度 (kg/m ³)	27	30	30	28	29	30	31	30	30
発煙性A (C _A)	59	53	56	55	54	59	56	58	53
発煙性B (D ₅)	14	10	13	14	11	15	12	14	11
難燃性	2級	2級	2級	2級	2級	2級	2級	2級	2級

【0041】

【表2】

	配合量 (重量部)		
	比較例1	比較例2	比較例3
ポリオールA	40	40	100
ポリオールB	60	60	
難燃剤A		20	20
難燃剤B			
難燃剤C			
難燃剤D			
難燃剤E			
難燃剤F			4
遷移金属化合物			1
触媒A	0.4	0.4	0.4
触媒B	0.8	0.8	0.8
触媒C	1.5	1.5	1.5
水	3	3	3
n-ペンタン	21	21	21
HFC			
整泡剤	3	3	3
ポリイソシアネート	242	242	389
フォーム密度 (kg/m ³)	21	34	30
発煙性A (C _A)	90	90	77
発煙性B (D ₅)	22	23	13
難燃性	不合格	不合格	不合格

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸

C08K 5/56

C08L 75/04

//C08G 18/32

識別記号

FI

C08K 5/56

C08L 75/04

(10)

特開平11-140150

101:00)